



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 4 3 9 2 2 号

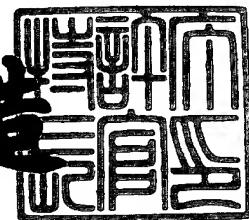
出 願 人
Applicant (s):

株式会社宇宙環境工学研究所

2 0 0 0 年 1 2 月 1 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 1 0 3 9 5 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 SET-001

【提出日】 平成11年12月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 21/16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区新橋五丁目 1 6 番 5 号 株式会社宇宙環境工
学研究所内

 【氏名】 古永 利克

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県更埴市杭瀬下 5 2 6 - 3

 【氏名】 近藤 慶之

【特許出願人】

 【識別番号】 599093535

 【氏名又は名称】 株式会社宇宙環境工学研究所

 【代表者】 古永 利克

【代理人】

 【識別番号】 100080012

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高石 橘馬

 【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009324

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 サイズ剤およびこれを用いた記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性大豆多糖類を含有することを特徴とするサイズ剤。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のサイズ剤において、前記水溶性大豆多糖類は、大豆または大豆処理物から抽出された水溶性多糖類を、脱塩精製処理してなることを特徴とするサイズ剤。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のサイズ剤において、さらにカチオンポリマーを含有することを特徴とするサイズ剤。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のサイズ剤において、前記水溶性大豆多糖類にカチオンポリマーを固定したことを特徴とするサイズ剤。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 に記載のサイズ剤において、前記カチオンポリマーが、四級アミノ基を含有するアクリル系ポリマー、ビニル系ポリマーあるいはアリル系ポリマーであることを特徴とするサイズ剤。

【請求項 6】 繊維状パルプおよび填料を主体とする記録用紙であって、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のサイズ剤を用いたことを特徴とする記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、安価でありながら、印字濃度及び発色性に優れ、滲みのない高品質な画像を実現するためのサイズ剤、特にフルカラーのインクジェット記録に適した普通紙を提供するためのサイズ剤、およびこれを用いた記録用紙に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

パソコン等の出力装置としてのみならず、種々の材質の媒体上に印刷を施す手段として、インクジェットプリンターが広く使用されている。インクジェットプリンター用インクとして現在広く使用されているのは、水その他の溶剤に有機染料を溶解してなるもので、有機染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、フタロシアニン染料、カルボニウムイオン染料、ニトロ染料、キ

ノリン染料、ナフトキノン染料等が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

上記インクを鮮明に発色させるとともに、インク滲みを防止するため、インクジェットプリンターには、例えば特開昭59-35977号公報や特開平1-135682号公報に開示されるように、表面に高吸水性樹脂からなるインク受容層を設けたいわゆる専用コート紙が用いられてきた。しかし、このようなコート紙は、特殊なコーティングを施すため、普通紙と比較して製造コストが高く、さらに普通紙のような風合いに欠けるという問題がある。従って、インクジェットプリンターに適した、低価格で汎用性のある普通紙が求められている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、普通紙は、インクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大に滲んだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られにくい上、インクジェットプリンター記録画像の耐水性が不十分であるという問題がある。

【 0 0 0 5 】

かかる問題に対し、特開平10-119425号は、ベンジル基を有する（メタ）アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーおよび水溶性樹脂からなる塗工液を、塗布したインクジェット記録用普通紙を開示している。しかし、特開平10-119425号は、画像の鮮明性、特にフルカラーのインクジェット記録を施した場合、インクの発色性が十分とはいえず、更なる品質の改善が望まれている。

【 0 0 0 6 】

従って本発明の目的は、安価でありながら、印字濃度及び発色性に優れ、紙面に付着したインクが速やかに浸透し、しかもインク滴によって形成されるインクドットの広がり抑制されて、滲みや裏抜けのない高品質な画像が得られる記録用紙、特にフルカラーのインクジェット記録に適した記録用紙を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、少なくとも水溶性大豆多糖類を含むサイズ剤を用いることにより、印字濃度及び発色性に優れ、特にフルカラーのインクジェット記録に適した記録用紙が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0008】

すなわち、本発明のサイズ剤は、少なくとも水溶性大豆多糖類を含有することを特徴とする。また、本発明の記録用紙は、水溶性大豆多糖類を含むサイズ剤を用いてサイズ処理したことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のサイズ剤および記録用紙について、詳細に説明する。

【0010】

[A] サイズ剤

本発明のサイズ剤は、水溶性大豆多糖類を必須成分として含有するものである。インクの定着性・発色性を一層高めるため、さらにカチオンポリマーを含有することが好ましく、カチオンポリマーは水溶性大豆多糖類に固定されていることがより好ましい。

【0011】

(1) 水溶性大豆多糖類

本発明に用いる水溶性大豆多糖類は、大豆から抽出精製した水溶性多糖類であり、ガラクトース、アラビノース、ガラクトツロン酸、ラムノース、キシロース、フコース、グルコース等の多種類の糖から構成される。水溶性大豆多糖類は、ラムノガラクトツロン酸鎖にガラクタンとアラビナンが結合した構造をとると推定される。

【0012】

水溶性大豆多糖類の原料は、大豆子葉部が好ましく、多糖類を豊富に含む観点から、豆腐や分離大豆蛋白質の製造過程で副生する、いわゆるオカラがより好ましい。これらの原料を予め蛋白分解酵素やアルカリ溶液で処理しておく、原料

中に残存する蛋白質等が分解あるいは溶解し、溶液中に溶出してくるので、該溶液を分離除去することにより、原料中に含まれる多糖類画分を濃縮することができる。

【 0 0 1 3 】

水溶性大豆多糖類の抽出は、アルカリ性域、中性域、酸性域の何れであってもよいが、特に後の工程で pH の調整を簡素化する意味でも、pH を 4 以下、好ましくは pH を 1 ～ 3 に調整するのが有利である。このとき使用する酸は塩酸をはじめ、磷酸、硫酸、シュウ酸等、各種酸を使用できるが、特に、キレート作用のあるクエン酸やシュウ酸を用いると、水溶性大豆多糖類がカルシウム等の多価カチオン類の反応により細胞壁と結合して抽出され難い状態にあるときに、かかるカルシウム等の多価カチオン類の反応性を封じるため、多糖類の抽出がより容易になる。

【 0 0 1 4 】

抽出温度は抽出時の pH により変化し、pH が 3 ～ 4 では 8 0 °C から 1 0 0 °C、pH が 2 ～ 3 では 3 0 °C ～ 8 0 °C、pH が 2 未満では 2 0 °C ～ 8 0 °C で抽出するのが好ましい。抽出時間に関してはそれぞれの温度及び pH により異なるが、1 0 0 °C では 6 時間程度で多糖類の溶出が略完了する。3 0 °C から 8 0 °C では pH が 2 ～ 4 で 6 時間以上必要になるが、pH が 2 未満では 6 時間程度で十分に抽出される。水溶性大豆多糖類を抽出後、抽出液（多糖類画分）とオカラ残渣とを分離する目的で、遠心分離や濾過を行う。

【 0 0 1 5 】

水溶性大豆多糖類のゲル化を防ぐため、分離した多糖類画分を、酸性状態で脱塩等の精製処理を施すことが好ましい。脱塩精製処理により、多糖類画分中に遊離しているカルシウム等の多価カチオン類やゲル化に関与する物質が除去される。この脱塩精製処理は、pH を 0 ～ 4、好ましくは pH を 1 ～ 3 に調整して行えば良く、このような pH 域で実施することにより、目的物として回収する多糖類に結合している多価カチオン類が遊離し除去される。

【 0 0 1 6 】

脱塩精製処理する方法として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、

アセトン等の極性溶媒を用いて行う再沈殿法、限外濾過法、逆浸透法、ゲル濾過法、透析法、イオン交換樹脂法、電気透析法、イオン交換膜法等が例示でき、これらの一法又は二法以上の組み合わせにより行うことができる。特に、極性溶媒を用いる溶剤沈殿法、限外濾過法、逆浸透法、ゲル濾過法あるいは透析法を用いると、ゲル化に関与している種々の低分子をも取り除くことができるので有利である。脱塩精製処理の程度は、処理後の多糖類の灰分が3重量%以下、好ましくは1～2重量%になるように処理するのが好ましい。

【0017】

(2) カチオンポリマー

カチオンポリマーは、本発明のサイズ剤に任意で添加できる成分である。インクに含まれる色材が記録紙中の紙層により内部に浸透しながら、記録紙中のカチオンポリマーとイオンの相互作用により会合を起こして、瞬間的に溶液相から分離を起こすため、インクの定着性および発色性を一層向上させることができる。

【0018】

本発明に用いることのできるカチオンポリマーは、カチオン基を含有する構造単位を有する親水性樹脂であり、ポリアクリル系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリアリル系樹脂等の親水性合成樹脂や、カチオン化でんぷん等の天然樹脂がこれに含まれる。これらの中で特に好ましいものは、カチオン基として四級アミノ基を有する親水性アクリル系ポリマーである。

【0019】

四級アミノ基を含有する親水性合成樹脂は、

(i) 四級アミノ基を有する構造単位

を必須の構造単位とし、所望に応じて、

(ii) 親水性のアクリル系モノマー、ビニル系モノマーあるいはアリル系モノマーから導出される構造単位

及び／又は、

(iii) 疎水性モノマーから導出される構造単位

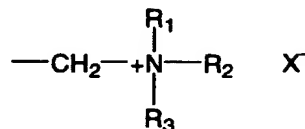
を含有せしめることによって得られるものである。以下、構造単位(i)～(iii)を詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

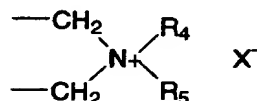
(i) 四級アミノ基を有する構造単位

構造単位(i)は、染料の定着に寄与するセグメントである。ここで「四級アミノ基」とは、下記一般式

【化 1】



又は



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、炭素数 1 ～ 7 のアルキル基、アリール基、ベンジル基、あるいはこれらの組み合わせにより構成される基であって、これらの基は同一でも異なっても良く、 X^- はハロゲン基等の対イオンである。) により表されるものである。

【 0 0 2 1 】

四級アミノ基はアルキルアミノ基にハロゲン化アルキル等を付加させることにより得られる。構造単位(i)を導出する具体的なモノマーの例としては、N,N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート・メチルクロライド四級化物、N,N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド・メチルクロライド四級化物、N, N-ジアリルメチルアミン・メチルクロライド四級化物等が好ましい。

【 0 0 2 2 】

(ii) 親水性のアクリル系モノマー、ビニル系モノマーあるいはアリル系モノマーから導出される構造単位

構造単位(ii) は、水及びそれに溶解又は懸濁された染料を速やかに吸収する作用を有するセグメントであり、 1 アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸等の脂肪族カルボン酸類又はその無水物、 2 (メタ) アクリルアミド、ジメチル (メタ)

アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸等のアクリルアミド類、3モノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェート等の磷酸基含有アクリル系モノマー類、4N-ビニル-2-ピロリドン等のビニルピロリドン類等からなるのが好ましい。

【0023】

(iii) 疎水性モノマーから導出される構造単位

構造単位(iii)は、カチオンポリマーに耐水性を付与するセグメントであり、親水性を著しく阻害しない範囲で含有させることができる。構造単位(iii)は、親水性基を有さないモノマーであれば特に限定されない。また親水性基（-OH等）又は親水性部分（-O-等）を有するモノマーであっても、炭素数4以上の疎水基を有するモノマーであれば、アクリル系共重合体中で疎水性部分を形成することができる。このような疎水基の炭素数としては6以上が好ましい。疎水基の例としては長鎖アルキル基、長鎖アルキレン基、芳香族基等が挙げられる。

【0024】

(iv) 各構造単位の割合

上記構造単位(i)～(iii)の配合比は、(i)が30～100重量%であり、(ii)が0～50重量%であり、(iii)が0～30重量%であることが好ましく、特に(i)が70～100重量%であり、(ii)が0～30重量%であり、(iii)が0～20重量%であることが好ましい。

【0025】

(v) カチオンポリマーの添加方法

カチオンポリマーは、本発明のサイズ剤にそのまま添加してもよいし、水溶性大豆多糖類に固定してもよい。カチオンポリマーを水溶性大豆多糖類に固定する場合、カチオンポリマーを、上述の水溶性大豆多糖類にグラフト重合することが好ましい。

【0026】

グラフト重合する場合、水溶性大豆多糖類に、モノマー段階のカチオンポリマーと公知の重合開始剤とを加えて反応させればよい。

【0027】

(3) サイズ剤の組成

本発明のサイズ剤の組成比は、水溶性大豆多糖類 1 に対しカチオンポリマー 0～10 (重量比) となるようにする。好ましくは、水溶性大豆多糖類 1 に対しカチオンポリマー 0.5～5 であり、特に好ましくは、水溶性大豆多糖類 1 に対しカチオンポリマー 1～3 である。

【0028】

これを、水等の溶媒で希釈して、サイジングに適した濃度にする。好ましい濃度は、固形物の乾燥重量で、5～30wt% であり、特に好ましくは 10～20wt% である。

【0029】

(4) その他の成分

本発明のサイズ剤には、本発明の効果を著しく損ねない範囲で、必要に応じて、水溶性大豆多糖類およびカチオンポリマー以外の成分を添加することができる。その他の成分としては、アルミナ粉末、シリカ粉末、天然無機粉末、水溶性樹脂、樹脂エマルジョン、界面活性剤、pH 調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤が挙げられる。

【0030】

水溶性樹脂としては、たとえば、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース (カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど)、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0031】

用いる界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエ

チレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。界面活性剤を加えることによって、インクによっては、画像濃度が高くなりブリーディングが改善される。

【0032】

[B] 記録用紙

本発明の記録用紙は、上記本発明のサイズ剤を、原紙あるいは抄紙機中でその表面に塗布あるいは含浸させたものである。本発明のサイズ剤を予め紙料中に混合し、いわゆる内面サイズとして用いることも可能であるが、サイズ剤を大量使用しなければ効果が得られないため、好ましくない。

【0033】

本発明に用いられる原紙は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ及び填料を主体とし、その他、内面サイズ剤や抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙される。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これらを主体とするものであってもよい。填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。

【0034】

上記原紙に、本発明のサイズ剤を、固形分重量で $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ となるよう塗布あるいは含浸させる。

【0035】

本発明のサイズ剤を用いてサイズ処理を施した記録用紙は、水抽出pHが $5 \sim 9$ 、より好ましくは $6 \sim 8$ のものとして調整される。水抽出pHとは、JIS-P-8133に規定された試験片約 1.0 g を、蒸留水 70 ml に浸した際の抽出液のpHをJIS-Z-8802に従って測定したものである。

【0036】

本発明の記録紙は、従来の中性のPPC用紙と比べても、記録特性以外の表面形状や物理特性について大きな変更を伴わないため、電子写真記録用のトナー転写

紙及びインクジェット記録用紙の双方に適用可能である。

【0037】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0038】

実施例 1～4

坪量 70 g/m^2 の原紙に、表 1 に示す組成からなるサイズ剤をバーコーターで 5 g/m^2 （固形分重量）になるように塗布し、 120°C のオーブンで 5 分間乾燥させた。

【0039】

表 1 サイズ剤の組成（単位は固形分重量部）

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
水溶性大豆多糖類	8 (1)	2 (1)	4 (1)	8 (2)
カチオンポリマー	—	6 (3)	4 (4)	—
アルミナ (5)	2	2	2	2
水	90	90	90	90

(1)：商品名「ソヤファイブ-S-DN」、不二製油（株）製。

(2)：水溶性大豆多糖類カチオンポリマー固定化物；水溶性大豆多糖類（商品名「ソヤファイブ-S-LA200」、不二製油（株）製）と、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート・メチルクロライド四級化物を各々10部（固形物換算）、80部の水に溶解させ、重合触媒（2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dhydrochloride）をN,N-ジメチルアミノエチルアクリレート・メチルクロライド四級化物に対して0.5wt%添加し、 60°C で 8 時間反応せしめたカチオンポリマー。

(3)：N,N-ジアリルメチルアミン・メチルクロライド四級化物を30%濃度で重合せしめたカチオンポリマー。

(4)：N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート・メチルクロライド四級化物70部とジメチルアクリルアミド30部の混合物を、15%濃度で重合せしめた粘調カチオンポリマー。

(5) : 低ソーダ易焼結アルミナ (商品名「AES-12」、住友化学 (株) 製)。

【0040】

このようにして得られた実施例 1～3 の記録用紙について、インクジェットプリンター (「カラーバブルジェットプリンター BJ F600」、キャノン (株) 製) を使用して、フルカラー印刷をした。印刷後のサンプルについて、記録画像の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0041】

表 2 評価結果

	文字品位	インクの発色性			
		赤	黄	青	黒
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	○	○	× (茶変)
比較例 2	○	× (薄い)	○	○	○
比較例 3	○	○	○	○	○

(ただし、比較例 1 として上質 PPC 用紙 (コクヨ (株) 製) を、比較例 2 として「PB PAPER」 (キャノン (株) 製) を、比較例 3 として、「IJペーパーハイグレード」 (富士写真フイルム (株) 製) を用いた。)

【0042】

表 2 から明らかなように、比較例 1 および 2 の普通紙は、インクの発色性が不十分であるのに対し、本発明のサイズ剤を用いた実施例 1～3 は、すべての色において、発色性が優れており、比較例 3 の専用コート紙と比較しても見劣りしなかった。

【0043】

【発明の効果】

以上詳述したとおり、本発明のサイズ剤を用いることにより、安価でありなが

ら、印字濃度及び発色性に優れ、紙面に付着したインクが速やかに浸透し、しかもインク滴によって形成されるインクドットの広がりが抑制されて、滲みや裏抜けのない高品質な画像、特にフルカラーのインクジェット記録に適した記録用紙が得られる。本発明の記録用紙は、専用コート紙のように表面形状や物理特性について大きな変更を伴わないため、電子写真記録用のトナー転写紙及びインクジェット記録用紙の双方に適用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価でありながら、印字濃度及び発色性に優れ、滲みのない高品質な画像を実現するためのサイズ剤、特にフルカラーのインクジェット記録に適した普通紙を提供するためのサイズ剤、およびこれを用いた記録用紙を提供する。

【解決手段】 サイズ剤に水溶性大豆多糖類を添加する。繊維状パルプおよび填料を主体とする原紙表面に、水溶性大豆多糖類を含有する本発明のサイズ剤を用いてサイジングを行うことで、フルカラーのインクジェット記録に適した記録用紙を得ることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 9 0 9 3 5 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 - 1 6 - 5

氏 名

株式会社宇宙環境工学研究所